

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-099034
 (43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.CI. B01J 23/40
 B01D 53/86
 B01D 53/94
 // B01J 23/42

(21)Application number : 06-291780 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
 CATALER KOGYO KK

(22)Date of filing : 25.11.1994 (72)Inventor : SUZUKI HIROMASA
 MATSUMOTO SHINICHI
 MIYOSHI NAOTO
 ISHIBASHI KAZUNOBU
 KASAHARA KOICHI
 TATEISHI SHIYUUJI
 SUZUKI DAISUKE

(30)Priority

Priority number : 05306775 Priority date : 07.12.1993 Priority country : JP
 06182552 03.08.1994

JP

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the deterioration in NOx purification power after endurance while maintaining the initial NOx purification rate.

CONSTITUTION: A catalyst is composed of at least one kind complex support selected from TiO₂–Al₂O₃, ZrO₂–Al₂O₃, and SiO₂–Al₂O₃, an alkali metal supported on the complex support, at least one kind of an NOx absorbing material selected from alkaline earth metals and rare earth metals, and a catalytic noble metal supported on the complex support. The merits of both oxides are demonstrated by making a complex support, and sulfur poisoning is prevented by TiO₂, ZrO₂, and SiO₂ so that the deterioration of NOx purification power after endurance is prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

*** NOTICES ***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] TiO₂-aluminum 2O₃ and ZrO₂-aluminum 2O₃ And SiO₂-aluminum 2O₃ from -- at least one sort of NO_x absorbers chosen from the alkali metal supported by at least one sort of compound support chosen, and this compound support, alkaline earth metal, and rare earth elements, and the catalyst noble metals supported by this compound support -- since -- exhaust gas purification catalyst characterized by becoming.

[Claim 2] TiO₂ and aluminum 2O₃ alkaline earth metal and at least one sort of elements chosen from rare earth elements -- since -- at least one sort of NO_x absorbers chosen from the alkali metal supported by the becoming compound support and this compound support, alkaline earth metal, and rare earth elements, and the catalyst noble metals supported by this compound support -- since -- exhaust gas purification catalyst characterized by becoming.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the catalyst which can purify efficiently the nitrogen oxides (NOx) in the exhaust gas with which oxygen more superfluous than a complement is contained in oxidizing in detail the carbon monoxide (CO) contained in exhaust gas, and a hydrocarbon (HC) about the catalyst for exhaust gas purification.

[0002]

[Description of the Prior Art] The three way component catalyst which performs oxidation of CO and HC and reduction of NOx to coincidence, and purifies exhaust gas as a catalyst for exhaust gas purification of an automobile conventionally is used. As such a catalyst, the support layer which becomes heat-resistant support, such as cordierite, from gamma-alumina, for example is formed, and the thing which made the support layer support catalyst noble metals, such as Pt, Pd, and Rh, is known widely.

[0003] By the way, such purification engine performance of the catalyst for exhaust gas purification changes greatly with engine air-fuel ratios (A/F). That is, in the Lean [with a large that is, air-fuel ratio] side with thin fuel concentration, the amount of oxygen in exhaust gas increases, and while the oxidation reaction which purifies CO and HC is active, the reduction reaction which purifies NOx becomes inactive. Conversely, small [an air-fuel ratio] that is, by the rich side with deep fuel concentration, the amount of oxygen in exhaust gas decreases, and although it becomes inactive [oxidation reaction], a reduction reaction becomes active.

[0004] On the other hand, in transit of an automobile, in city area transit, acceleration and moderation are performed frequently, and an air-fuel ratio changes near SUTOIKI (theoretical air fuel ratio) to it frequently by within the limits to a rich condition. In order to respond to the request of low-fuel-consumption-izing in such transit, operation by the side of Lean who supplies the gaseous mixture of hyperoxia if possible is needed. Therefore, development of the catalyst which can fully purify NOx to the Lean side is desired.

[0005] Then, the applicant for this patent has proposed the catalyst for exhaust gas purification which supported alkaline earth metal and Pt to porosity support, such as an alumina, previously (JP,5-317652,A). According to this catalyst, NOx is absorbed by alkaline earth metal, and since it reacts with reducibility gas, such as HC, and is purified, it is excellent in the purification engine performance of NOx at the Lean side.

[0006] Barium is supported with the catalyst indicated by JP,5-317652,A by support as independent oxide, for example, and it is thought with it that NOx is absorbed because it reacts with NOx and generates a barium nitrate (Ba₂(NO₃)). Moreover, the catalyst for exhaust gas purification which made the NOx absorber which becomes the heat-resistant inorganic oxide which consists of a zeolite or an alumina from the rare earth elements represented by the alkaline earth metal represented by barium and the lanthanum, platinum, etc. support is also known (JP,5-168860,A, JP,6-31139,A).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in exhaust gas, SOx which the sulfur (S) contained in a fuel burned and generated is contained, it oxidizes with a catalyst metal in a hyperoxia ambient atmosphere, and it is SO₃. It becomes. And it became a sulfuric acid easily with the steam too contained in exhaust gas, these reacted with barium etc., the sulfite and the sulfate generated, and it became clear that an NOx absorber carries out poisoning degradation by this. Moreover, since porosity support, such as an alumina, has the property to be easy to absorb SOx, it has the problem that the above-mentioned sulfur poisoning is promoted.

[0008] And when the NOx absorber became a sulfite and a sulfate in this way, it becomes impossible to already have absorbed NOx and, as a result, there was fault that the purification engine performance of NOx

after durability fell, with the above-mentioned catalyst. Moreover, since the titania did not absorb SO_x, using titania support was recollected and the experiment was conducted. Consequently, SO_x was not absorbed by the titania but flowed down-stream as it is, and since only SO_x which contacted catalyst noble metals and directly only oxidized, extent of poisoning became clear [few things]. However, in titania support, it became initial activity is low and clear [the purification engine performance of be / fatal fault that it is still low / of NO_x after durability].

[0009] It aims at preventing the NO_x purification performance degradation after durability, this invention being made in view of such a situation, and securing the early rate of NO_x purification.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The catalyst for exhaust gas purification of the 1st invention which solves the above-mentioned technical problem TiO₂-aluminum 2O₃ and ZrO₂-aluminum 2O₃ And SiO₂-aluminum 2O₃ from -- with at least one sort of compound support chosen at least one sort of NO_x absorbers chosen from the alkali metal supported by compound support, alkaline earth metal, and rare earth elements, and the catalyst noble metals supported by compound support -- since -- it is characterized by becoming.

[0011] moreover, the catalyst for exhaust gas purification of the 2nd invention -- TiO₂ and aluminum 2O₃ alkaline earth metal and at least one sort of elements chosen from rare earth elements -- since -- at least one sort of NO_x absorbers chosen from the alkali metal supported by the becoming compound support and compound support, alkaline earth metal, and rare earth elements, and the catalyst noble metals supported by compound support -- since -- it is characterized by becoming.

[0012]

[Function] the catalyst for exhaust gas purification of the 1st invention -- TiO₂-aluminum 2O₃ and ZrO₂-aluminum 2O₃ And SiO₂-aluminum 2O₃ from -- at least one sort of compound support chosen is used. Thereby, a reason is TiO₂, ZrO₂, SiO₂, and aluminum 2O₃, although it is unknown. It became clear that only each advantage expresses.

[0013] That is, aluminum 2O₃ The early rate of NO_x purification becomes high by the advantage. Moreover, TiO₂, ZrO₂, and SiO₂ are aluminum 2O₃. It compares and is hard to absorb SO_x, and since it is easy to be desorbed from absorbed SO_x at low temperature compared with the case where it is absorbed by the NO_x absorber, sulfur poisoning is prevented. Therefore, securing the early rate of NO_x purification, if the above-mentioned compound support is used, absorption of SO_x is prevented and the rate of NO_x purification after durability also improves.

[0014] TiO₂, ZrO₂, and SiO₂ which were used for the catalyst for exhaust gas purification of the 1st invention are hereafter named generically, and it is MO₂. It says. MO₂ aluminum 2O₃ A compound-ized ratio is the mole ratio converted into Metal M and Metal aluminum, and it is desirable to consider as the range of M/aluminum=5 / 95 - 50/50. If M/aluminum becomes smaller than 5/95, the rate of NO_x purification after durability will fall, if it becomes large from 50/50, the early rate of NO_x purification will fall and the rate of NO_x purification after durability will also become low according to the value. Especially desirable range is M/aluminum=20 / 80 - 30/70.

[0015] Moreover, MO₂ aluminum 2O₃ Having compound-ized on the smallest possible level is desirable. For example, considering as a multiple oxide is desirable and compound-izing on atomic level is the most desirable than mere mixing. Thus, in order to make it compound-ize on atomic level, there are approaches, such as a coprecipitation method and a sol-gel method. the catalyst for exhaust gas purification of the 2nd invention -- TiO₂ and aluminum 2O₃ alkaline earth metal and at least one sort of elements chosen from rare earth elements -- since -- the becoming compound support is used.

[0016] TiO₂-aluminum 2O₃ In the case of compound support, in TiO₂, it is aluminum 2O₃. There is an operation which promotes pregelatinization and it became clear that the purification engine performance after durability (oxidation activity) falls. And it also turns out that pregelatinization is promoted further as TiO₂ content increases. However, TiO₂-aluminum 2O₃ By in addition compound-izing both alkaline earth metal, and both [one side or] further, although the reason is unknown, the fall of the oxidation activity after durability is prevented and it can maintain the high purification engine performance.

[0017]

[Example]

[Example of invention] As an NO_x absorber, as being chosen out of alkali metal, alkaline earth metal, and rare earth elements, a kind can be used as it is few. As an alkali metal, a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, caesium, and a francium are mentioned. Moreover, an alkaline earth metal means a periodic table 2A group element, and barium, beryllium, magnesium, calcium, and strontium are mentioned. Moreover, as rare earth elements, a scandium, an yttrium, a lanthanum, a cerium, a praseodymium, neodymium, etc. are

illustrated.

[0018] The content of an NO_x absorber has the desirable range of 0.05-1.0 mols to 120g of compound support. If there are few contents than 0.05 mols, even if NO_x absorptance is small, the NO_x purification engine performance falls and it contains exceeding 1.0 mols, effectiveness is saturated and the fault by the fall of other amounts of components arises. As catalyst noble metals, one sort of Pt, Rh, and Pd or two or more sorts can be used. In the case of Pt and Pd, the amount of support has 0.1-desirable 20.0g to 120g of compound support, and 0.5-especially its 10.0g are desirable. Moreover, in Rh, 0.01-80g are desirable to 120g of compound support, and it is desirable. [of 0.05-especially 5.0g] If it converts into per support volume of 11, in the case of Pt and Pd, 0.1-20g are desirable, and it is desirable. [of 0.5-especially 10g] Moreover, in Rh, 0.01-10g are desirable, and it is desirable. [of 0.05-especially 5g]

[Example] -- an example explains concretely hereafter.

(Example 1)

<TiO₂-aluminum 2O₃ 3l. of 2-propanol is put in into the flask with reflux equipment for preparation > sol-gel composition in the end of composite powder, and it holds at 80 degrees C. And add aluminum isopropoxide 1225g, and it is made to dissolve, stirring, and stirs at 80 degrees C for 2 hours.

[0019] Next, stirring a solution at 80 degrees C, titanic-acid tetraethyl 189.6g is dropped and stirring is continued at 80 degrees C after whole-quantity addition for further 2 hours. Then, 432g of pure water and the mixed solution of 2l. of 2-propanol are dropped, stirring a solution at 80 degrees C. Dropping rates are 20 cc/min and continue stirring at 80 degrees C after dropping for 2 hours.

[0020] After making it ripe at a room temperature one whole day and night, moisture and an alcohol content are removed using a rotary evaporator, a forced drying is carried out at 110 degrees C after air drying, and it calcinates at 600 degrees C for 3 hours. Thereby, it is TiO₂-aluminum 2O₃. The end of composite powder was obtained and the mole-ratio Ti/aluminum was 9.6/90.4.

TiO₂-aluminum 2O₃ obtained by the <support of catalyst noble metals> above To 120g, the dinitrodiammine platinum solution of the specified quantity was infiltrated and it calcinates at 250 degrees C after desiccation by 110 degrees C for 1 hour in the end of composite powder. The supported amount of Pt (s) is Pt2.0g to 120g in the end of composite powder.

TiO₂-aluminum 2O₃ with which <support of NO_x absorber> Pt was supported To the end of composite powder, the barium acetate water solution of the specified quantity was infiltrated, and it calcinates at 500 degrees C after desiccation by 110 degrees C for 3 hours. Ba of the supported amount of Ba(s) is 0.3 mols to 120g in the end of composite powder.

[0021] This was ground after compacting and the pellet catalyst of an example 1 was acquired.

(Example 2) TiO₂-aluminum 2O₃ The pellet catalyst of an example 2 was acquired like the example 1 except having made mole-ratio Ti/aluminum in the end of composite powder into 25/75.

(Example 3) TiO₂-aluminum 2O₃ The pellet catalyst of an example 3 was acquired like the example 1 except having made mole-ratio Ti/aluminum in the end of composite powder into 50/50.

(Example 4) TiO₂-aluminum 2O₃ The pellet catalyst of an example 4 was acquired like the example 1 except having made mole-ratio Ti/aluminum in the end of composite powder into 70/30.

(Example 5) TiO₂-aluminum 2O₃ After making mole-ratio Ti/aluminum in the end of composite powder into 25/75 and supporting Pt like an example 1, the sodium acetate water solution was infiltrated instead of the barium acetate water solution, and it calcinates at 500 degrees C after desiccation by 110 degrees C for 3 hours. Na of the supported amount of Na is 0.3 mols to 120g in the end of composite powder. This was ground after compacting and the pellet catalyst of an example 5 was acquired.

(Example 6) The potassium acetate water solution was used instead of the sodium acetate water solution, and the pellet catalyst of an example 6 was acquired for K like the example 5 instead of Na except 0.3 mols / having supported 120g.

(Example 7) The nitric-acid caesium water solution was used instead of the sodium acetate water solution, and the pellet catalyst of an example 7 was acquired for Cs like the example 5 instead of Na except 0.3 mols / having supported 120g.

(Example 1 of a comparison) TiO₂-aluminum 2O₃ It is gamma-aluminum 2O₃ to instead of [in the end of composite powder]. The pellet catalyst of the example 1 of a comparison was acquired like the example 1 except having used powder.

(Example 2 of a comparison) TiO₂-aluminum 2O₃ It is TiO₂ to instead of [in the end of composite powder]. The pellet catalyst of the example 2 of a comparison was acquired like the example 1 except having used powder.

<A trial and evaluation> About each above-mentioned pellet catalyst, the rate of initial NO_x purification

and the rate of after [durability] NOx purification are measured, and a result is shown in Table 1.

[0022] The rate of initial NOx purification measured the rate of NOx purification when repeating between 2 conditions of air-fuel ratio A/F=18, and A/F-14 at intervals of 2 minutes using the model gas which imitated automobile engine exhaust gas. Moreover, the rate of durable NOx purification is SO2 about [A/F=18].

About the pellet catalyst which performed the durability test which circulates model gas with a concentration of 300 ppm at 600 degrees C for 20 hours, and circulates the model gas of A/F-14 at 600 degrees C after that for 1 hour, measurement of the above-mentioned rate of initial NOx purification and same measurement were performed, and it considered as the rate of after [durability] NOx purification.

[0023]

[Table 1]

		担持量 (g/L) (mol/L)		NOx净化率 (%)		
		Pt	Ba	初期	耐久後	
担体組成						
実 施 例	1	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Ti/Al=9.6/90.4)	2. 0	0. 3	7 1	3 9
	2	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Ti/Al=25/75)	2. 0	0. 3	6 2	5 4
	3	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Ti/Al=50/50)	2. 0	0. 3	4 8	3 4
	4	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Ti/Al=70/30)	2. 0	0. 3	3 8	2 0
	5	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Ti/Al=25/75)	2. 0	Na 0. 3	7 2	6 4
	6	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Ti/Al=25/75)	2. 0	K 0. 3	7 5	6 6
	7	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Ti/Al=25/75)	2. 0	Cs 0. 3	7 3	6 3
比 較 例	1	γ -Al ₂ O ₃	2. 0	0. 3	8 0	4 1
	2	TiO ₂	2. 0	0. 3	3 2	3 0

Compared with the first stage, as for the catalyst for exhaust gas purification of an example, the fall degree of the rate of NOx purification after durability becomes small compared with the example 1 of a comparison, and Table 1 shows that endurance of compound support is improving compared with alumina support. Moreover, in the example, the rate of after [durability] NOx purification had the maximal value in about Ti/aluminum=25/75, and has exceeded the example 1 of a comparison which is a prior invention. Thus, it is TiO₂-aluminum 2O₃ to also say suddenly the maximal value which is not in the rate of initial NOx purification. It is not considered the operation by mere mixing, but is TiO₂-aluminum 2O₃. It is imagined as what is depended on the synergism by compound-izing.

[0024] And in the example 2 of a comparison, although the difference of the rate of initial NOx purification and the rate of after [durability] NOx purification is small, since the rate of initial NOx purification is low, the rate of after [durability] NOx purification is also low as a result.

(Example 8)

<ZrO₂-aluminum 2O₃ 31. of 2-propanol is put in into the flask with reflux equipment for preparation > sol-gel composition in the end of composite powder, and it holds at 80 degrees C. And add aluminum isopropoxide 1000g, and it is made to dissolve, stirring, and stirs at 80 degrees C for 2 hours.

[0025] Next, stirring a solution at 80 degrees C, 245.3g of zirconium-n-butoxide solutions of 85 % of the weight of concentration is dropped, and stirring is continued at 80 degrees C after whole-quantity addition for further 2 hours. Then, 432g of pure water and the mixed solution of 21. of 2-propanol are dropped,

stirring a solution at 80 degrees C. Dropping rates are 20 cc/min and continue stirring at 80 degrees C after dropping for 2 hours.

[0026] After making it ripe at a room temperature one whole day and night, moisture and an alcohol content are removed using a rotary evaporator, a forced drying is carried out at 110 degrees C after air drying, and it calcinates at 600 degrees C for 3 hours. Thereby, it is ZrO₂-aluminum 2O₃. The end of composite powder was obtained and the mole-ratio Zr/aluminum was 1/9.

ZrO₂-aluminum 2O₃ obtained by the <support of catalyst noble metals> above To 120g, the dinitrodiammine platinum solution of the specified quantity was infiltrated and it calcinates at 250 degrees C after desiccation by 110 degrees C for 1 hour in the end of composite powder. The supported amount of Pt (s) is Pt2.0g to 120g in the end of composite powder. Subsequently, the nitric-acid rhodium water solution of the specified quantity was infiltrated, and it calcinates at 250 degrees C after desiccation by 110 degrees C for 1 hour. The supported amount of Rh(s) is Rh0.1g to 120g in the end of composite powder.

ZrO₂-aluminum 2O₃ with which it reached <support of NO_x absorber> Pt and Rh was supported To the end of composite powder, the barium acetate water solution of the specified quantity was infiltrated, and it calcinates at 500 degrees C after desiccation by 110 degrees C for 3 hours. Ba of the supported amount of Ba(s) is 0.3 mols to 120g in the end of composite powder.

[0027] This was ground after compacting and the pellet catalyst of an example 8 was acquired.

(Example 9) ZrO₂-aluminum 2O₃ The pellet catalyst of an example 9 was acquired like the example 8 except having been referred to as mole-ratio Zr/aluminum=1/3 in the end of composite powder.

(Example 10) ZrO₂-aluminum 2O₃ The pellet catalyst of an example 10 was acquired like the example 8 except having been referred to as mole-ratio Zr/aluminum=1/1 in the end of composite powder.

(Example 11) ZrO₂-aluminum 2O₃ The pellet catalyst of an example 11 was acquired like the example 8 except having been referred to as mole-ratio Zr/aluminum=2/1 in the end of composite powder.

(Example 12) ZrO₂-aluminum 2O₃ The pellet catalyst of an example 12 was acquired like the example 8 except being referred to as mole-ratio Zr/aluminum=1/1 in the end of composite powder, having replaced with barium acetate and having carried out O.3mol support of the K to 120g in the end of composite powder using potassium acetate.

(Example 3 of a comparison) ZrO₂-aluminum 2O₃ The pellet catalyst of the example 3 of a comparison was acquired like the example 8 except having used 2Ogamma-aluminum 3 powder instead of the end of composite powder.

(Example 4 of a comparison) ZrO₂-aluminum 2O₃ The pellet catalyst of the example 4 of a comparison was acquired like the example 8 except having used ZrO₂ powder instead of the end of composite powder.

(Example 5 of a comparison) ZrO₂-aluminum 2O₃ 2Ogamma-aluminum 3 powder was used instead of the end of composite powder, and the pellet catalyst of the example 5 of a comparison was acquired like the example 8 except having replaced with barium acetate and having carried out O.3mol support of the K to 120g in the end of composite powder using potassium acetate.

<A trial and evaluation> About each above-mentioned pellet catalyst, the rate of initial NO_x purification and the rate of after [durability] NO_x purification are measured, and a result is shown in Table 2.

[0028] The rate of initial NO_x purification measured the rate of NO_x purification when repeating between 2 conditions of air-fuel ratio A/F=18, and A/F-14 at intervals of 2 minutes in an automobile engine. Moreover, the rate of durable NO_x purification is SO₂ about [A/F=18]. About the pellet catalyst which performed the durability test which circulates model gas with a concentration of 300 ppm at 600 degrees C for 20 hours, and circulates the model gas of A/F-14 at 600 degrees C after that for 1 hour, measurement of the above-mentioned rate of initial NO_x purification and same measurement were performed, and it considered as the rate of after [durability] NO_x purification. And endurance ratio R (%) The rate of purification after = durability / rate of initial purification is calculated and doubled, and it is shown in Table 2.

[0029]

[Table 2]

		担持量 (g/L) (mol/L)				NOx淨化率 (%)		耐久率R (%)	
担体組成(Zr/Al)		Pt	Rh	Ba	K	初期	耐久後		
実施例	8	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (1/9)	2.0	0.1	0.3	-	78	47	60.0
	9	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (1/3)	2.0	0.1	0.3	-	65	48	73.8
	10	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (1/1)	2.0	0.1	0.3	-	63	53	82.5
	11	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (2/1)	2.0	0.1	0.3	-	52	34	65.4
	12	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (1/1)	2.0	0.1	-	0.3	66	54	81.8
比較例	3	γ -Al ₂ O ₃	2.0	0.1	0.3	-	80	41	51.3
	4	ZrO ₂	2.0	0.1	0.3	-	42	20	47.6
	5	γ -Al ₂ O ₃	2.0	0.1	-	0.3	82	44	53.7

Although the rate of initial NOx purification is reduced by using ZrO₂-aluminum2O₃ compound support compared with the alumina support of the examples 3 and 5 of a comparison as shown in Table 2, it is distinct that the rate of NOx purification after durability exceeds the examples 3 and 5 of a comparison, and endurance is improving compared with the conventional catalyst for exhaust gas purification. Moreover, endurance is Zr/aluminum=1/1. It also turns out that the maximal value exists near.

(Example 13) <SiO₂-aluminum 2O₃ 31. of 2-propanol is put in into the flask with reflux equipment for preparation > sol-gel composition in the end of composite powder, and it holds at 80 degrees C. And add aluminum isopropoxide 1000g, and it is made to dissolve, stirring, and stirs at 80 degrees C for 2 hours.

[0030] Next, stirring a solution at 80 degrees C, orthosilicic acid tetraethyl 42.4g is dropped and stirring is continued at 80 degrees C after whole-quantity addition for further 2 hours. Then, 432g of pure water and the mixed solution of 21. of 2-propanol are dropped, stirring a solution at 80 degrees C. Dropping rates are 20 cc/min and continue stirring at 80 degrees C after dropping for 2 hours.

[0031] After making it ripe at a room temperature one whole day and night, moisture and an alcohol content are removed using a rotary evaporator, a forced drying is carried out at 110 degrees C after air drying, and it calcinates at 600 degrees C for 3 hours. Thereby, it is SiO₂-aluminum 2O₃. The end of composite powder was obtained and the mole-ratio Si/aluminum was 4/96.

The 100 weight sections, the alumina sol (10 % of the weight of alumina content) 70 weight section and the 40-% of the weight aluminium nitrate water-solution 15 weight section, and the water 30 weight section are mixed in the end of the <formation of coat layer> above-mentioned composite powder, it considers as a slurry, an excessive slurry is blown off after immersing the nature honeycomb base material of cordierite of 1.7L in this slurry, and it calcinates at 600 degrees C after desiccation for 20 minutes by 80 degrees C for 1 hour, and is SiO₂-aluminum 2O₃. The coat layer was formed. A coat layer is honeycomb base material volume 1L per 120g.

After immersing honeycomb support with the <support of catalyst noble metals> above-mentioned coat layer in the dinitrodiammine platinum solution of predetermined concentration and blowing off excessive moisture, it dried at 250 degrees C and Pt was made to support. The supported amount of Pt(s) is 2.0g to SiO₂-aluminum2O₃ 120g (support base material 1L).

It was immersed in the barium acetate water solution of predetermined concentration, and the honeycomb support with which <support of NOx absorber> Pt was supported was calcinated at 600 degrees C after desiccation by 110 degrees C for 1 hour. The supported amount of Ba(s) is 0.3 mols to 2O₃120g (support

base material 1L) of SiO₂-aluminum.

(Example 14) SiO₂-aluminum 2O₃ The catalyst of an example 14 was acquired like the example 13 except having been referred to as mole-ratio Si/aluminum=10/90 in the end of composite powder.

(Example 15) SiO₂-aluminum 2O₃ The catalyst of an example 15 was acquired like the example 13 except having been referred to as mole-ratio Si/aluminum=20/80 in the end of composite powder.

(Example 16) SiO₂-aluminum 2O₃ The catalyst of an example 16 was acquired like the example 13 except having been referred to as mole-ratio Si/aluminum=35/65 in the end of composite powder.

(Example 17) SiO₂-aluminum 2O₃ The catalyst of an example 17 was acquired like the example 13 except having been referred to as mole-ratio Si/aluminum=50/50 in the end of composite powder.

(Example 18) The catalyst of an example 18 was acquired like the example 13 except having replaced with barium acetate, having replaced with Ba using potassium acetate, and having carried out 0.3mol support of the K.

(Example 6 of a comparison) SiO₂-aluminum 2O₃ The catalyst of the example 6 of a comparison was acquired like the example 13 except having used 2O_g-aluminum 3 powder instead of the end of composite powder.

(Example 7 of a comparison) SiO₂-aluminum 2O₃ The catalyst of the example 7 of a comparison was acquired like the example 13 except having used SiO₂ powder instead of the end of composite powder.

(Example 8 of a comparison) SiO₂-aluminum 2O₃ 2O_g-aluminum 3 powder was used instead of the end of composite powder, and the pellet catalyst of the example 8 of a comparison was acquired like the example 13 except having replaced with barium acetate and having carried out 0.3mol support of the K using potassium acetate.

<A trial and evaluation> Each above-mentioned catalyst has been arranged to the flueway of a lean-burn engine (1.6L) loading car, and each rate of purification of CO, HC, and NO_x when running in city area transit mode (10 -15 mode) was measured.

[0032] Next, the durability test which operates each catalyst on conditions with an A/F=18 and a gas temperature [containing a catalyst] of 650 degrees C in wearing Si and an engine bench for 50 hours was performed in the exhaust air system of the engine of the same form, and each rate of purification of CO, HC, and NO_x was measured on the same conditions as the account of Gokami. Each result is shown in Table 3. In addition, in order to promote sulfur poisoning, the fuel with which 70 ppm of sulfur were contained was used.

[0033]

[Table 3]

	担持量 (g/L) (mol/L)	初期浄化率 (%)			耐久後浄化率 (%)					
		Si/Al	Pt	Ba, K	NOx	HC	CO	NOx	HC	CO
実 施 例	13	4/96	2.0	0.3	76	99	100	64	89	99
	14	10/90	2.0	0.3	62	99	100	56	90	98
	15	20/80	2.0	0.3	52	98	100	46	90	98
	16	35/65	2.0	0.3	45	97	100	39	92	99
	17	50/50	2.0	0.3	40	97	100	34	90	98
	18	4/96	2.0	0.3	78	96	100	66	88	96
比 較 例	6	γ -Al ₂ O ₃	2.0	0.3	93	95	100	50	88	98
	7	SiO ₂	2.0	0.3	20	94	100	16	90	96
	8	γ -Al ₂ O ₃	2.0	0.3	94	89	96	49	81	88

As shown in Table 3, although the rate of initial NOx purification of an example catalyst is inferior as compared with the examples 6 and 8 of a comparison, the fall degree of the rate of NOx purification after durability is small excellent in endurance.

[0034] Moreover, although oxidation activity falls compared with Ba by 2Ogamma-aluminum 3 support from the comparison of an example 13, an example 18 and the example 6 of a comparison, and the example 8 of a comparison when K is supported, it is SiO₂-aluminum 2O3. Oxidation activity can be made equivalent to Ba by considering as compound support. And desirable Si/aluminum ratios are 4 / 96 - 20/80, and especially its range of 4 / 96 - 15/85 is more desirable than Table 3.

(Example 19)

<TiO₂-aluminum2O3-Sc 2O3 31. of 2-propanol is put in into the flask with reflux equipment for preparation > sol-gel composition in the end of composite powder, and it holds at 80 degrees C. And add aluminum isopropoxide 1225g, and it is made to dissolve, stirring, and stirs at 80 degrees C for 2 hours.

[0035] Next, stirring a solution at 80 degrees C, titanic-acid tetraethyl 568.4g is dropped and stirring is continued at 80 degrees C after whole-quantity addition for further 2 hours. Then, 432g of pure water and the mixed solution of 21. of 2-propanol are dropped, stirring a solution at 80 degrees C. Dropping rates are 20 cc/min and continue stirring at 80 degrees C after dropping for 2 hours.

[0036] After making it ripe at a room temperature one whole day and night, moisture and an alcohol content are removed using a rotary evaporator, a forced drying is carried out at 110 degrees C after air drying, and it calcinates at 600 degrees C for 3 hours. Thereby, it is TiO₂-aluminum 2O3. The end of composite powder was obtained and the mole-ratio Ti/aluminum was 25/75. Next, this TiO₂-aluminum 2O3 It carries out specified quantity sinking in of the nitric-acid scandium water solution of predetermined concentration in the end of composite powder, it calcinates at 600 degrees C after desiccation for 3 hours, and is TiO₂-aluminum2O3-Sc 2O3. The end of composite powder was prepared. Sc 2O3 0.013 mols are contained to TiO₂-aluminum2O3 120g.

In the end of the <formation of coat layer> above-mentioned composite powder The 100 weight sections and the alumina sol (10 % of the weight of alumina content) 70 weight section, Mix the 40-% of the weight aluminium nitrate water-solution 15 weight section and the water 30 weight section, and it considers as a slurry. An excessive slurry is blown off after immersing the nature honeycomb base material of cordierite of

1.7L in this slurry, and it calcinates at 600 degrees C after desiccation for 20 minutes by 80 degrees C for 1 hour, and is TiO₂-aluminum2O₃-Sc 2O₃. The coat layer was formed. A coat layer is honeycomb base material volume 1L per 120g.

After immersing honeycomb support with the <support of catalyst noble metals> above-mentioned coat layer in the dinitrodiammine platinum solution of predetermined concentration and blowing off excessive moisture, it dried at 250 degrees C and Pt was made to support. The supported amount of Pt(s) is 2.0g to TiO₂-aluminum2O₃-Sc2O₃ 120g (support base material 1L).

It was immersed in the barium acetate water solution of predetermined concentration, and the honeycomb support with which <support of NO_x absorber> Pt was supported was calcinated at 600 degrees C after desiccation by 110 degrees C for 1 hour. The supported amount of Ba(s) is 0.3 mols to SiO₂-aluminum2O₃-Sc2O₃ 120g (support base material 1L).

(Example 20) The catalyst of an example 20 was acquired like the example 19 except having replaced with the nitric-acid scandium and having used the nitric-acid yttrium.

(Example 21) The catalyst of an example 21 was acquired like the example 19 except having replaced with the nitric-acid scandium and having used the lanthanum nitrate.

(Example 22) The catalyst of an example 22 was acquired like the example 19 except having replaced with the nitric-acid scandium and having used nitric-acid neodymium.

(Example 23) 31. and 41.2g of lanthanum nitrates are dissolved for 2-propanol into the flask with reflux equipment for sol-gel composition, and it holds at 80 degrees C. And add aluminum isopropoxide 1225g, and it is made to dissolve, stirring, and stirs at 80 degrees C for 2 hours.

[0037] Next, stirring a solution at 80 degrees C, titanic-acid tetraethyl 586.4g is dropped and stirring is continued at 80 degrees C after whole-quantity addition for further 2 hours. Then, 432g of pure water and the mixed solution of 21. of 2-propanol are dropped, stirring a solution at 80 degrees C. Dropping rates are 20 cc/min and continue stirring at 80 degrees C after dropping for 2 hours.

[0038] After making it ripe at a room temperature one whole day and night, moisture and an alcohol content are removed using a rotary evaporator, a forced drying is carried out at 110 degrees C after air drying, and it calcinates at 600 degrees C for 3 hours. Thereby, it is La₂O₃-TiO₂-aluminum 2O₃. The end of composite powder is obtained, mole-ratio Ti/aluminum is 25/75, and it is La 2O₃. 0.06 mols are contained to TiO₂-aluminum2O₃ 120g.

[0039] Using this end of composite powder, the coat layer formation-back Pt and Ba was similarly supported like the example 19, and the catalyst of an example 23 was acquired.

(Example 9 of a comparison) A nitric-acid scandium water solution is not sunk in, but it is Sc 2O₃. The catalyst of the example 9 of a comparison was acquired like the example 19 except not containing.

<A trial and evaluation> Each above-mentioned catalyst has been arranged to the flueway of a gasoline engine (1.6L) loading car, and the temperature from which the rate of HC purification when changing the gas temperature containing a catalyst at a predetermined rate becomes 50% was measured, controlling to theoretical air fuel ratio (A/F=14.6).

[0040] Next, the exhaust air system of the engine of the same form was equipped with each catalyst, the durability test operated on conditions with an A/F-14.6 and a gas temperature [containing a catalyst] of 800 degrees C in an engine bench for 100 hours was performed, and the temperature from which the rate of HC purification becomes 50% on the same conditions as the account of Gokami was measured. Each result is shown in Table 4.

[0041]

[Table 4]

		担持量 (g/L) (mol/L)		HC50% 清化 温度 (°C)	
担体組成		Pt	Ba	初期	耐久後
実 施 例	19 $TiO_2 - Al_2O_3 - Sc_2O_3$	2.0	0.3	274	336
	20 $TiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3$	2.0	0.3	275	334
	21 $TiO_2 - Al_2O_3 - La_2O_3$	2.0	0.3	274	330
	22 $TiO_2 - Al_2O_3 - Nd_2O_3$	2.0	0.3	273	332
	23 $La_2O_3 - TiO_2 - Al_2O_3$	2.0	0.3	270	326
比較例 9	$TiO_2 - Al_2O_3$	2.0	0.3	276	366

As shown in Table 4, compared with the example of a comparison, the fall degree of an example of the oxidation activity after durability is small, and heat-resistant improvement is accepted. The direction is also known by excelling what was later compound-ized like an example 21 although support was especially compound-ized in the state of high distribution like an example 23 in the phase compounded with a sol-gel method.

[0042] In addition, the catalyst for exhaust gas purification of examples 19-23 and the example 9 of a comparison writes having had the NOx purification engine performance equivalent to the catalyst for exhaust gas purification of an example 2.

(Example 24) The activated-alumina powder 110 weight section, the cerium oxide powder 50 weight section, the ** boehmite powder 10 weight section, the titania sol 40.7 weight section that contains a titania 30% of the weight, the water 200 weight section, and the barium-carbonate powder 60 weight section were mixed, and the slurry for coatings was prepared.

[0043] Next, the excessive slurry was blown off after immersing the nature honeycomb base material of cordierite with a diameter [of 30mm], and a die length of 50mm in the above-mentioned slurry, and the $2O_3$ quart layer of TiO_2 -aluminum with which it calcinated at 600 degrees C after desiccation for 20 minutes by 80 degrees C for 1 hour, and Ce and Ba were supported was formed. A coat layer is formed so that an alumina may be set to 120g and a titania may be set to 12.2g per [honeycomb base material 1L], and the mole-ratio Ti/aluminum is 6/94. Moreover, Ce, and honeycomb base material 1L per 0.3 mol of Ba (s) are supported, respectively.

[0044] After being immersed in the dinitrodiammine platinum solution of predetermined concentration, pulling up honeycomb support with the above-mentioned coat layer and blowing off excessive moisture, it dried at 250 degrees C and Pt was made to support. After being immersed furthermore in the nitric-acid rhodium water solution of predetermined concentration, pulling up and blowing off excessive moisture, it dried at 250 degrees C and Rh was made to support. To TiO_2 -aluminum $2O_3$ 132.2g (support base material 1L), Pt is 2.0g and Rh of each amount of support is 0.1g.

(Example 25) The catalyst of an example 25 was acquired like the example 24 except having used the slurry for coatings which mixed the activated-alumina powder 110 weight section, the cerium oxide powder 50 weight section, the ** boehmite powder 10 weight section, the titania powder 12.2 weight section, the water 200 weight section, and the barium-carbonate powder 60 weight section. The presentation is the same as that of the catalyst of an example 24.

(Example 26) The activated-alumina powder 110 weight section, the ** boehmite powder 10 weight section, the titania sol 40.7 weight section that contains a titania 30% of the weight, and the water 200 weight section were mixed, the slurry for coatings was prepared, and the coat layer was formed in the honeycomb base material like the example 24. A coat layer is formed so that an alumina may be set to 120g and a titania may

be set to 12.2g per [honeycomb base material 1L], and the mole-ratio Ti/aluminum is 6/94. Moreover, Ce, and honeycomb base material 1L per 0.3 mol of Ba(s) are supported, respectively.

[0045] After having been immersed in the cerium-nitrate water solution of predetermined concentration, pulling up honeycomb support with the above-mentioned coat layer and blowing off excessive moisture, it dried at 250 degrees C and Ce was supported. Next, after being immersed in the dinitrodiammine platinum solution of predetermined concentration, pulling up and blowing off excessive moisture, it dried at 250 degrees C and Pt was made to support. After being immersed furthermore in the nitric-acid rhodium water solution of predetermined concentration, pulling up and blowing off excessive moisture, it dried at 250 degrees C and Rh was made to support. To TiO_2 -aluminum $2O_3$ 132.2g (support base material 1L), Pt is 2.0g and Rh of each amount of support is 0.1g.

[0046] After having been further immersed in the barium acetate water solution of predetermined concentration, pulling up the honeycomb support which supported this Pt and Rh and blowing off excessive moisture, it dried at 250 degrees C and Ba was supported. The amount of support of Ce and Ba is the same as that of an example 24.

(Examples 27-31) After having been further immersed in the alkali-metal-compound water solution or alkaline-earth-metal compound water solution of predetermined concentration, pulling up the catalyst of an example 24 and blowing off excessive moisture, it dried at 250 degrees C, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and supported each 0.1 mols of the alkali metal or alkaline earth metal other than Ba shown in Table 6, and the catalyst of each example was acquired.

(Example 32) The catalyst of an example 31 was acquired like the example 24 except having used the slurry for coatings which mixed the activated-alumina powder 90 weight section, the cerium oxide powder 50 weight section, the ** boehmite powder 10 weight section, the titania powder 30 weight section, the water 200 weight section, and the barium-carbonate powder 60 weight section.

[0047] A coat layer is formed so that an alumina may be set to 90g and a titania may be set to 30g per [honeycomb base material 1L], and the mole-ratio Ti/aluminum is 7/33. Moreover, Ce, and honeycomb base material 1L per 0.3 mol of Ba(s) are supported, respectively, and 2.0g and 0.1g of Rh(s) are supported for Pt.

(Example 33) The catalyst of an example 33 was acquired like the example 24 except having supported honeycomb support 1L per 10g of Pd instead of Pt, having used the palladium nitrate water solution instead of the dinitrodiammine platinum solution, and having used drying temperature as 80 degrees C.

(Example 10 of a comparison) The coat layer acquired the catalyst of the example 10 of a comparison like the example 24 using the slurry for coatings which consists of the activated-alumina powder 110 weight section, the cerium oxide powder 50 weight section, the ** boehmite powder 10 weight section, the alumina sol 40.7 weight section that contains an alumina 30% of the weight, the water 200 weight section, and the barium-carbonate powder 60 weight section except having made it formed from honeycomb base material 1L per alumina 120g. A detailed presentation is shown in Table 6.

(Example 11 of a comparison) The coat layer acquired the catalyst of the example 11 of a comparison like the example 24 using the slurry for coatings which consists of the activated-alumina powder 110 weight section, the cerium oxide powder 50 weight section, the ** boehmite powder 10 weight section, the alumina sol 12.2 weight section that contains an alumina 30% of the weight, the water 200 weight section, and the barium-carbonate powder 60 weight section except having made it formed from honeycomb base material 1L per alumina 120g. A detailed presentation is shown in Table 6.

(Example 12 of a comparison) The catalyst of the example 12 of a comparison was acquired like the example 24 except having used the slurry for coatings which does not contain the barium carbonate which consists of the activated-alumina powder 110 weight section, the cerium oxide powder 50 weight section, the ** boehmite powder 10 weight section, the titania sol 40.7 weight section that contains a titania 30% of the weight, and the water 200 weight section. A detailed presentation is shown in Table 6.

<A trial and evaluation> The performance evaluation test by model gas was performed about each acquired catalyst. As model gas, three kinds of model gas for durability of a presentation and two kinds of model gas for evaluation which are shown in Table 5 were used. And each catalyst was processed at 800 degrees C by the model gas for durability equivalent to A/F=18 for 5 hours, subsequently it processed for 1 minute for 4 minutes by turns at 500 degrees C, respectively by the model gas for durability and the model gas for durability equivalent to A/F=14.5 equivalent to A/F=22, and the trial which repeats it for 10 hours was performed. A quantity of gas flow is a part for 1L/. Each catalyst is SO₂ compulsorily by this durability test. It will be exposed.

[0048] At 350 degrees C, the model gas for evaluation and the model gas for evaluation equivalent to

A/F=14.5 equivalent to A/F=22 switched at intervals of 2 minutes, 5 cycle ***** style was carried out to each catalyst after a durability test, and the rate of average purification of NOx, CO, and HC when passing the model gas for evaluation equivalent to A/F=22 was measured. A result is shown in Table 6.

[0049]

[Table 5]

	A/F	NO	CO	C ₂ H ₆	O ₂	H ₂	SO ₂	H ₂ O	N ₂	
耐 久 用 評 価 用	18	—	0.1	0.06	4	—	0.05	6		バ ラ ン ス
	22	—	0.1	0.12	6	—	0.05	6		
	14.5	—	0.6	0.04	0.3	0.2	0.05	6		
	22	0.05	0.1	0.12	6	—	2ppm	6		
	14.5	0.12	0.6	0.04	0.3	0.2	2ppm	6		

(単位%)

[0050]

[Table 6]

		Ti 添 加 形 態	担 持 (g/L)			担 持 (モル/L)						耐久後淨化率 (%)				
担体組成 (Ti/Al)			Pt	Pd	Rh	Ce	Ba	La	Zr	Li	K	Cs	NO _x	CO	HC	
実 施 例	24	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/94)	ゾル	2	—	0.1	0.3	0.3	—	—	—	—	—	55	97	93
	25	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/94)	粉末	2	—	0.1	0.3	0.3	—	—	—	—	—	54	96	94
	26	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/94)	ゾル	2	—	0.1	0.3	0.3	—	—	—	—	—	55	96	93
	27	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/94)	ゾル	2	—	0.1	0.3	0.3	0.1	—	—	—	—	56	97	94
	28	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/94)	ゾル	2	—	0.1	0.3	0.3	—	0.1	—	—	—	54	96	94
	29	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/94)	ゾル	2	—	0.1	0.3	0.3	—	—	0.1	—	—	52	95	94
	30	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/94)	ゾル	2	—	0.1	0.3	0.3	—	—	—	0.1	—	53	95	91
	31	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/94)	ゾル	2	—	0.1	0.3	0.3	—	—	—	—	0.1	56	94	89
	32	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (7/93)	粉末	2	—	0.1	0.3	0.3	—	—	—	—	—	57	96	92
比 較 例	33	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/94)	ゾル	—	10	0.2	0.3	0.3	—	—	—	—	—	52	95	95
	10	Al ₂ O ₃	—	2	—	0.1	0.3	0.3	—	—	—	—	—	44	95	93
	11	Al ₂ O ₃	—	2	—	0.1	0.3	0.3	—	—	—	—	—	43	95	93
比 較 例	12	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/94)	ゾル	2	—	0.1	0.3	—	—	—	—	—	—	35	96	95

[0051] With the catalyst of examples 24-33, since support is TiO₂-aluminum2O₃ compound support, 50% or more of high rate of NOx purification is shown also after durability. In addition, with the catalyst of an example 24, an example 25, an example 32, and an example 33, at least one side of Ce and Ba may have compound-ized further. on the other hand -- the catalyst of the example 10 of a comparison, and the example 11 of a comparison -- support -- aluminum 2O₃ only -- it is -- though Ce compound-izes and serves as aluminum2O₃-CeO₂ compound support, since it is not contained in the range of the invention in this application, it is imagined as that to which absorption of SOx arose and the rate of NOx purification after durability fell.

[0052] Moreover, since the NOx absorber is not supported with the catalyst of the example 12 of a comparison even if support is TiO₂-aluminum2O₃ compound support, the rate of NOx purification is falling remarkably. That is, even if the compound support said to this invention is not based on a sol-gel method but

mixes and calcinates powder and a sol, it is clear that its it can form even if it mixes and calcinates powder. [0053]

[Effect of the Invention] That is, according to the catalyst for exhaust gas purification of the 1st invention, securing the early rate of NOx purification, since adsorption of SOx is prevented, sulfur poisoning is prevented and decline in the rate of NOx purification after durability is prevented. Moreover, while doing so the 1st effect of the invention of the above according to the catalyst for exhaust gas purification of the 2nd invention, it is TiO₂-aluminum 2O₃. Even if it is the case where compound support is used, the fall of the oxidation activity after durability is prevented, and the purification engine performance of CO and HC can be maintained highly.

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08099034 A**

(43) Date of publication of application: **16.04.96**

(51) Int. Cl

B01J 23/40
B01D 53/86
B01D 53/94
// B01J 23/42

(21) Application number: **06291780**

(22) Date of filing: **25.11.94**

(30) Priority: **07.12.93 JP 05306775**
03.08.94 JP 06182552

(71) Applicant:

**TOYOTA MOTOR
CORPCATALER KOGYO KK**

(72) Inventor:

**SUZUKI HIROMASA
MATSUMOTO SHINICHI
MIYOSHI NAOTO
ISHIBASHI KAZUNOBU
KASAHARA KOICHI
TATEISHI SHIYUJI
SUZUKI DAISUKE**

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent the deterioration in NO_x purification power after endurance while maintaining the initial NO_x purification rate.

CONSTITUTION: A catalyst is composed of at least one kind complex support selected from TiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃, and SiO₂-Al₂O₃, an alkali metal supported

on the complex support, at least one kind of an NO_x absorbing material selected from alkaline earth metals and rare earth metals, and a catalytic noble metal supported on the complex support. The merits of both oxides are demonstrated by making a complex support, and sulfur poisoning is prevented by TiO₂, ZrO₂, and SiO₂ so that the deterioration of NO_x purification power after endurance is prevented.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平8-99034

(43)公開日 平成8年(1996)4月16日

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
B 01 J 23/40 A
B 01 D 53/86 Z A B
53/94

B 01 D 53/ 36 Z A B
1 0 2 H

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-291780

(22)出願日 平成6年(1994)11月25日

(31)優先権主張番号 特願平5-306775

(32)優先日 平5(1993)12月7日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平6-182552

(32)優先日 平6(1994)8月3日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74)上記1名の代理人 弁理士 大川 宏

(71)出願人 000104607

キャタラー工業株式会社

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(72)発明者 鈴木 宏昌

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 松本 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【目的】初期のNO_x浄化率を確保しつつ、耐久後におけるNO_x浄化性能の低下を防止する。

【構成】TiO₂—Al₂O₃ , ZrO₂—Al₂O₃ 及びSiO₂—Al₂O₃から選ばれる少なくとも1種の複合担体と、複合担体に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも1種のNO_x吸収材と、複合担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする。複合担体とすることにより複合された両酸化物の長所が表出し、Al₂O₃により初期NO_x浄化率が向上するとともに、TiO₂、ZrO₂及びSiO₂により硫黄被毒が防止され耐久後のNO_x浄化性能の低下が防止される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $TiO_2 - Al_2O_3$, $ZrO_2 - Al_2O_3$ 及び $SiO_2 - Al_2O_3$ から選ばれる少なくとも1種の複合担体と、該複合担体に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種のNO_x吸収材と、該複合担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【請求項2】 TiO_2 と、 Al_2O_3 と、アルカリ土類金属と希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素と、からなる複合担体と、該複合担体に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種のNO_x吸収材と、該複合担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は排気ガス浄化用触媒に関し、詳しくは、排気ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている排気ガス中の、窒素酸化物(NO_x)を効率よく浄化できる触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、自動車の排気ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時にやって排気ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えばコージェライトなどの耐熱性担体に γ -アルミナからなる担持層を形成し、その担持層にPt, Pd, Rhなどの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】 ところで、このような排気ガス浄化用触媒の浄化性能は、エンジンの空燃比(A/F)によって大きく異なる。すなわち、空燃比の大きい、つまり燃料濃度が希薄なリーン側では排気ガス中の酸素量が多くなり、COやHCを浄化する酸化反応が活発である反面NO_xを浄化する還元反応が不活発になる。逆に空燃比の小さい、つまり燃料濃度が濃いリッチ側では排気ガス中の酸素量が少なくなり、酸化反応は不活発となるが還元反応は活発になる。

【0004】 一方、自動車の走行において、市街地走行の場合には加速・減速が頻繁に行われ、空燃比はストイキ(理論空燃比)近傍からリッチ状態までの範囲内で頻繁に変化する。このような走行における低燃費化の要請に応えるには、なるべく酸素過剰の混合気を供給するリーン側での運転が必要となる。したがってリーン側においてもNO_xを十分に浄化できる触媒の開発が望まれている。

【0005】 そこで本願出願人は、先にアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排気ガ

ス浄化用触媒を提案している(特開平5-317652号)。この触媒によれば、NO_xはアルカリ土類金属に吸収され、それがHCなどの還元性ガスと反応して浄化されるため、リーン側においてもNO_xの浄化性能に優れている。

【0006】 特開平5-317652号に開示された触媒では、例えばバリウムが単独酸化物として担体に担持され、それがNO_xと反応して硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)を生成することでNO_xを吸収するものと考えられている。また、ゼオライト又はアルミナからなる耐熱性無機酸化物に、バリウムに代表されるアルカリ土類金属やランタンに代表される希土類元素からなるNO_x吸収材と白金等を担持させた排気ガス浄化用触媒も知られている(特開平5-168860号公報、特開平6-31139号公報)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが排気ガス中には、燃料中に含まれる硫黄(S)が燃焼して生成したSO_xが含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で触媒金属により酸化されてSO₃となる。そしてそれがやはり排気ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらがバリウムなどと反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これによりNO_x吸収材が被毒劣化することが明らかとなつた。また、アルミナなどの多孔質担体はSO_xを吸収しやすいという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという問題がある。

【0008】 そして、このようにNO_x吸収材が亜硫酸塩や硫酸塩となると、もはやNO_xを吸収することができなくなり、その結果上記触媒では、耐久後のNO_xの浄化性能が低下するという不具合があった。また、チタニアはSO_xを吸収しないので、チタニア担体を用いることが想起され実験が行われた。その結果、SO_xはチタニアには吸収されずそのまま下流に流れ、触媒貴金属と直接接触したSO_xのみが酸化されるだけであるので被毒の程度は少ないことが明らかとなつた。ところがチタニア担体では初期活性が低く、耐久後のNO_xの浄化性能も低いままであるという致命的な不具合があることも明らかとなつた。

【0009】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、初期のNO_x浄化率を確保しつつ、耐久後におけるNO_x浄化性能の低下を防止することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する第1発明の排気ガス浄化用触媒は、 $TiO_2 - Al_2O_3$, $ZrO_2 - Al_2O_3$ 及び $SiO_2 - Al_2O_3$ から選ばれる少なくとも1種の複合担体と、複合担体に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種のNO_x吸収材と、複合担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする。

【0011】また第2発明の排気ガス浄化用触媒は、 TiO_2 と、 Al_2O_3 と、アルカリ土類金属と希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素と、からなる複合担体と、複合担体に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種の NO_x 吸収材と、複合担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする。

【0012】

【作用】第1発明の排気ガス浄化用触媒では、 $TiO_2-Al_2O_3$ 、 $ZrO_2-Al_2O_3$ 及び $SiO_2-Al_2O_3$ から選ばれる少なくとも1種の複合担体が用いられている。これにより理由は不明であるが、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 及び Al_2O_3 のそれぞれの長所のみが表出することが明らかとなった。

【0013】つまり、 Al_2O_3 の長所により初期の NO_x 浄化率が高くなる。また TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 は、 Al_2O_3 に比べて SO_x を吸収しにくく、かつ吸収された SO_x は NO_x 吸収材に吸収された場合に比べて低温で脱離しやすいため、硫黄被毒が防止される。したがって上記複合担体を用いると、初期の NO_x 浄化率を確保しつつ、 SO_x の吸収が防止され耐久後の NO_x 浄化率も向上するのである。

【0014】以下、第1発明の排気ガス浄化用触媒に用いられた TiO_2 、 ZrO_2 及び SiO_2 を総称して MO_2 という。 MO_2 と Al_2O_3 との複合化比率は、金属Mと金属A1に換算したモル比で、 $M/A1 = 5/95 \sim 50/50$ の範囲とするのが好ましい。 $M/A1$ が $5/95$ より小さくなると耐久後の NO_x 浄化率が低下し、 $50/50$ より大きくなると初期の NO_x 浄化率が低下しその値に応じて耐久後の NO_x 浄化率も低いものとなる。特に望ましい範囲は $M/A1 = 20/80 \sim 30/70$ である。

【0015】また MO_2 と Al_2O_3 とは、できるだけ小さなレベルで複合化していることが望ましい。例えば単なる混合よりは複合酸化物とするのが望ましく、原子レベルでの複合化が最も望ましい。このように原子レベルで複合化させるには、共沈法、ゾルーゲル法などの方法がある。第2発明の排気ガス浄化用触媒では、 TiO_2 と、 Al_2O_3 と、アルカリ土類金属と希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素と、からなる複合担体が用いられている。

【0016】 $TiO_2-Al_2O_3$ 複合担体の場合には、 TiO_2 には Al_2O_3 の α 化を促進する作用があり、耐久後の浄化性能（酸化活性）が低下することが明らかとなった。しかも TiO_2 含有量が増大するにつれて α 化が一層促進されることもわかっている。しかし $TiO_2-Al_2O_3$ に加えてさらにアルカリ土類金属及び希土類元素の一方又は両方を複合化することにより、理由は不明であるが耐久後の酸化活性の低下が防止され高い浄化性能を維持できる。

【0017】

【実施例】

【発明の具体例】 NO_x 吸収材としては、アルカリ金

属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、バリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムが挙げられる。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジムなどが例示される。

10 【0018】 NO_x 吸収材の含有量は、複合担体120gに対して0.05~1.0モルの範囲が望ましい。含有量が0.05モルより少ないと NO_x 吸収能力が小さく NO_x 浄化性能が低下し、1.0モルを超えて含有しても効果が飽和し他の成分量の低下による不具合が生じる。触媒貴金属としては、Pt、Rh、Pdの1種又は複数種を用いることができる。その担持量は、Pt及びPdの場合は複合担体120gに対して0.1~20.0gが好ましく、0.5~10.0gが特に好ましい。またRhの場合は、複合担体120gに対して0.01~8.0gが好ましく、0.05~5.0gが特に好ましい。

20 【0019】実施例】以下、実施例により具体的に説明する。
 (実施例1)
 < $TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末の調製>ゾルーゲル合成用還流装置付きフラスコ中に2-プロパノールを3リットル入れ、80℃に保持する。そして攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド1225gを添加して溶解させ、80℃で2時間攪拌する。

30 【0020】次に、溶液を80℃で攪拌しながら、チタン酸テトラエチル189.6gを滴下し、全量添加後80℃でさらに2時間攪拌を続ける。その後、溶液を80℃で攪拌しながら、純水432gと2-プロパノール2リットルの混合溶液を滴下する。滴下速度は20cc/minであり、滴下後80℃で2時間攪拌を続ける。

40 【0021】1昼夜室温にて熟成させた後、ロータリエバボレータを用いて水分とアルコール分を除去し、自然乾燥後110℃で強制乾燥させ、600℃で3時間焼成する。これにより $TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末が得られ、そのモル比Ti/A1は9.6/90.4であった。

<触媒貴金属の担持>上記で得られた $TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末120gに対し、所定量のジニトロジアンミン白金水溶液を含浸させ、110℃で乾燥後250℃で1時間焼成した。担持されたPt量は、複合粉末120gに対してPt2.0gである。

< NO_x 吸収材の担持>Ptが担持された $TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末に対し、所定量の酢酸バリウム水溶液を含浸させ、110℃で乾燥後500℃で3時間焼成した。担持

されたBa量は、複合粉末120gに対してBaが0.3molである。

【0021】これを圧粉成形後、粉碎して実施例1のペレット触媒を得た。

(実施例2) $TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末のモル比Ti/AIを25/75としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2のペレット触媒を得た。

(実施例3) $TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末のモル比Ti/AIを50/50としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3のペレット触媒を得た。

(実施例4) $TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末のモル比Ti/AIを70/30としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例4のペレット触媒を得た。

(実施例5) $TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末のモル比Ti/AIを25/75とし、実施例1と同様にしてPtを担持した後、酢酸バリウム水溶液の代わりに酢酸ナトリウム水溶液を含浸させ、110°Cで乾燥後500°Cで3時間焼成した。担持されたNa量は、複合粉末120gに対してNaが0.3molである。これを圧粉成形後、粉碎して実施例5のペレット触媒を得た。

(実施例6) 酢酸ナトリウム水溶液の代わりに酢酸カリウム水溶液を用い、Naの代わりにKを0.3mol/120g担持したこと以外は実施例5と同様にして、実施例6のペレット触媒を得た。

* (実施例7) 酢酸ナトリウム水溶液の代わりに硝酸セシウム水溶液を用い、Naの代わりにCsを0.3mol/120g担持したこと以外は実施例5と同様にして、実施例7のペレット触媒を得た。

(比較例1) $TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末の代わりに $\gamma-Al_2O_3$ 粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1のペレット触媒を得た。

(比較例2) $TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末の代わりに TiO_2 粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例10のペレット触媒を得た。

<試験・評価>上記のそれぞれのペレット触媒について、初期NO_x浄化率と耐久後NO_x浄化率を測定し、結果を表1に示す。

【0022】初期NO_x浄化率は、自動車エンジン排気ガスを模したモデルガスを用い、空燃比A/F=1.8とA/F=1.4の2条件間を2分間隔で繰り返した時のNO_x浄化率を測定した。また耐久NO_x浄化率は、A/F=1.8相当でSO₂濃度300ppmのモデルガスを600°Cで20時間流通させ、その後A/F=1.4相当のモデルガスを600°Cで1時間流通させる耐久試験を行ったペレット触媒について、上記初期NO_x浄化率の測定と同様の測定を行い耐久後NO_x浄化率とした。

【0023】

【表1】

	担体組成	担持量 (g/L) (mol/L)		NO _x 浄化率 (%)	
		Pt	Ba	初期	耐久後
実施例	1 $TiO_2-Al_2O_3$ (Ti/Al=9.6/90.4)	2.0	0.3	71	39
	2 $TiO_2-Al_2O_3$ (Ti/Al=25/75)	2.0	0.3	62	54
	3 $TiO_2-Al_2O_3$ (Ti/Al=50/50)	2.0	0.3	48	34
	4 $TiO_2-Al_2O_3$ (Ti/Al=70/30)	2.0	0.3	38	20
	5 $TiO_2-Al_2O_3$ (Ti/Al=25/75)	2.0	Na 0.3	72	64
	6 $TiO_2-Al_2O_3$ (Ti/Al=25/75)	2.0	K 0.3	75	66
	7 $TiO_2-Al_2O_3$ (Ti/Al=25/75)	2.0	Cs 0.3	73	63
比較例	1 $\gamma-Al_2O_3$	2.0	0.3	80	41
	2 TiO_2	2.0	0.3	32	30

表1より、実施例の排気ガス浄化用触媒は初期に比べて耐久後のNO_x浄化率の低下度合いが比較例1に比べて

小さくなり、複合担体はアルミナ担体に比べて耐久性が向上していることがわかる。また実施例では、耐久後N

O_x 净化率は $T_i / A_1 = 25 / 75$ 近傍に極大値をもち、先駆発明である比較例1を上回っている。このように初期 NO_x 净化率にはない極大値をもつということは、 $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の単なる混合による作用とは考えられず、 $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の複合化による相乗作用によるものと推察される。

【0024】そして比較例2では、初期 NO_x 净化率と耐久後 NO_x 净化率の差は小さいものの、初期 NO_x 净化率が低いため結果として耐久後 NO_x 净化率も低くなっている。

(実施例8)

< $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の調製> ゾルーゲル合成用還流装置付きフラスコ中に2-プロパノールを3リットル入れ、80°Cに保持する。そして攪拌しながらアルミニウムインプロポキシド1000gを添加して溶解させ、80°Cで2時間攪拌する。

【0025】次に、溶液を80°Cで攪拌しながら、濃度8.5重量%のジルコニウム-n-ブトキシド溶液24.5.3gを滴下し、全量添加後80°Cでさらに2時間攪拌を続ける。その後、溶液を80°Cで攪拌しながら、純水432gと2-プロパノール2リットルの混合溶液を滴下する。滴下速度は20cc/minであり、滴下後80°Cで2時間攪拌を続ける。

【0026】1昼夜室温にて熟成させた後、ロータリエバボレータを用いて水分とアルコール分を除去し、自然乾燥後110°Cで強制乾燥させ、600°Cで3時間焼成する。これにより $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末が得られ、そのモル比 Z_r / A_1 は1/9であった。

<触媒貴金属の担持> 上記で得られた $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末120gに対し、所定量のジニトロジアンミン白金水溶液を含浸させ、110°Cで乾燥後250°Cで1時間焼成した。担持された P_t 量は、複合粉末120gに対して P_t 2.0gである。次いで所定量の硝酸ロジウム水溶液を含浸させ、110°Cで乾燥後250°Cで1時間焼成した。担持された R_h 量は、複合粉末120gに対して R_h 0.1gである。

< NO_x 吸収材の担持> P_t 及び R_h が担持された $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末に対し、所定量の酢酸バリウム水溶液を含浸させ、110°Cで乾燥後500°Cで3時間焼成した。担持された B_a 量は、複合粉末120gに対して B_a が0.3molである。

【0027】これを圧粉成形後、粉碎して実施例8のべ

レット触媒を得た。

(実施例9) $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末のモル比 $Z_r / A_1 = 1/3$ としたこと以外は実施例8と同様にして、実施例9のペレット触媒を得た。

(実施例10) $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末のモル比 $Z_r / A_1 = 1/1$ としたこと以外は実施例8と同様にして、実施例10のペレット触媒を得た。

(実施例11) $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末のモル比 $Z_r / A_1 = 2/1$ としたこと以外は実施例8と同様にして、実施例11のペレット触媒を得た。

(実施例12) $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末のモル比 $Z_r / A_1 = 1/1$ とし、酢酸バリウムに代えて酢酸カリウムを用い複合粉末120gに対してKをO.3mol担持させたこと以外は実施例8と同様にして、実施例12のペレット触媒を得た。

(比較例3) $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の代わりに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用いたこと以外は実施例8と同様にして、比較例3のペレット触媒を得た。

(比較例4) $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の代わりに ZrO_2 粉末を用いたこと以外は実施例8と同様にして、比較例4のペレット触媒を得た。

(比較例5) $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の代わりに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、酢酸バリウムに代えて酢酸カリウムを用い複合粉末120gに対してKをO.3mol担持させたこと以外は実施例8と同様にして、比較例5のペレット触媒を得た。

<試験・評価> 上記のそれぞれのペレット触媒について、初期 NO_x 净化率と耐久後 NO_x 净化率を測定し、結果を表2に示す。

【0028】初期 NO_x 净化率は、自動車エンジンにおいて空燃比 $A/F = 1.8$ と $A/F = 1.4$ の2条件間を2分間隔で繰り返した時の NO_x 净化率を測定した。また耐久 NO_x 净化率は、 $A/F = 1.8$ 相当で SO_2 濃度300ppmのモデルガスを600°Cで20時間流通させ、その後 $A/F = 1.4$ 相当のモデルガスを600°Cで1時間流通させる耐久試験を行ったペレット触媒について、上記初期 NO_x 净化率の測定と同様の測定を行い耐久後 NO_x 净化率とした。そして耐久率 $R(\%) = \text{耐久後净化率} / \text{初期净化率}$ を計算し、合わせて表2に示す。

【0029】

【表2】

		担持量 (g/L) (mol/L)				NOx浄化率 (%)		耐久率R (%)	
		担体組成(Zr/Al)	Pt	Rh	Ba	K	初期	耐久後	
実施例	8	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (1/9)	2.0	0.1	0.3	-	78	47	60.0
	9	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (1/3)	2.0	0.1	0.3	-	65	48	73.8
	10	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (1/1)	2.0	0.1	0.3	-	63	53	82.5
	11	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (2/1)	2.0	0.1	0.3	-	52	34	65.4
	12	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (1/1)	2.0	0.1	-	0.3	66	54	81.8
比較例	3	γ -Al ₂ O ₃	2.0	0.1	0.3	-	80	41	51.3
	4	ZrO ₂	2.0	0.1	0.3	-	42	20	47.6
例	5	γ -Al ₂ O ₃	2.0	0.1	-	0.3	82	44	53.7

表2からわかるように、ZrO₂-Al₂O₃複合担体を用いることにより、比較例3、5のアルミナ担体に比べて初期NO_x浄化率は低減するものの、耐久後のNO_x浄化率は比較例3、5を上回り、従来の排気ガス浄化用触媒に比べて耐久性が向上していることが明らかである。また耐久性は、Zr/Al=1/1付近に極大値が存在することもわかる。

(実施例13) <SiO₂-Al₂O₃複合粉末の調製> ゾルゲル合成用還流装置付きフラスコ中に2-プロパノールを3リットル入れ、80℃に保持する。そして攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド1000gを添加して溶解させ、80℃で2時間攪拌する。

【0030】次に、溶液を80℃で攪拌しながら、オルト珪酸テトラエチル42.4gを滴下し、全量添加後80℃でさらに2時間攪拌を続ける。その後、溶液を80℃で攪拌しながら、純水432gと2-プロパノール2リットルの混合溶液を滴下する。滴下速度は20cc/minであり、滴下後80℃で2時間攪拌を続ける。

【0031】1昼夜室温にて熟成させた後、ロータリエバボレータを用いて水分とアルコール分を除去し、自然乾燥後110℃で強制乾燥させ、600℃で3時間焼成する。これによりSiO₂-Al₂O₃複合粉末が得られ、そのモル比Si/A1は4/96であった。

<コート層の形成>上記複合粉末100重量部と、アルミナゾル(アルミナ含有率10重量%)70重量部、40重量%硝酸アルミニウム水溶液15重量部及び水30重量部を混合してスラリーとし、このスラリーに1.7Lのコーチェライト質ハニカム基材を浸漬後、余分なス

ラリーを吹き払い、80℃で20分間乾燥後600℃で1時間焼成してSiO₂-Al₂O₃コート層を形成した。コート層はハニカム基材体積1L当たり120gである。

<触媒貴金属の担持>上記コート層をもつハニカム担体を所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液に浸漬し、余分な水分を吹き払った後250℃で乾燥してPtを担持させた。担持されたPt量は、SiO₂-Al₂O₃ 120g (担体基材1L) に対して2.0gである。

<NO_x吸収材の担持> Ptが担持されたハニカム担体を所定濃度の酢酸バリウム水溶液に浸漬し、110℃で乾燥後600℃で1時間焼成した。担持されたBa量は、SiO₂-Al₂O₃ 120g (担体基材1L) に対して0.3molである。

(実施例14) SiO₂-Al₂O₃複合粉末のモル比Si/A1=10/90としたこと以外は実施例13と同様にして、実施例14の触媒を得た。

(実施例15) SiO₂-Al₂O₃複合粉末のモル比Si/A1=20/80としたこと以外は実施例13と同様にして、実施例15の触媒を得た。

(実施例16) SiO₂-Al₂O₃複合粉末のモル比Si/A1=35/65としたこと以外は実施例13と同様にして、実施例16の触媒を得た。

(実施例17) SiO₂-Al₂O₃複合粉末のモル比Si/A1=50/50としたこと以外は実施例13と同様にして、実施例17の触媒を得た。

(実施例18) 酢酸バリウムに代えて酢酸カリウムを用い、Baに代えてKを0.3mol担持させたこと以外は実施例13と同様にして、実施例18の触媒を得た。

11

(比較例6) $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の代わりに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用いたこと以外は実施例13と同様にして、比較例6の触媒を得た。

(比較例7) $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の代わりに SiO_2 粉末を用いたこと以外は実施例13と同様にして、比較例7の触媒を得た。

(比較例8) $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の代わりに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、酢酸バリウムに代えて酢酸カリウムを用いてKをO.3 mol担持させたこと以外は実施例13と同様にして、比較例8のペレット触媒を得た。

<試験・評価>上記のそれぞれの触媒を希薄燃焼エンジン(1.6L)搭載車両の排気通路に配置し、市街地走*

		担持量 (g/L) (mol/L)		初期浄化率 (%)			耐久後浄化率 (%)			
		Si/Al	Pt	Ba, K	NOx	HC	CO	NOx	HC	CO
実施例	13	4/96	2.0	0.3	76	99	100	64	89	99
	14	10/90	2.0	0.3	62	99	100	56	90	98
	15	20/80	2.0	0.3	52	98	100	46	90	98
	16	35/65	2.0	0.3	45	97	100	39	92	99
	17	50/50	2.0	0.3	40	97	100	34	90	98
	18	4/96	2.0	0.3	78	96	100	66	88	96
比較例	6	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.0	0.3	93	95	100	50	88	98
	7	SiO_2	2.0	0.3	20	94	100	16	90	96
例	8	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.0	0.3	94	89	96	49	81	88

表3からわかるように、実施例触媒の初期NOx浄化率は比較例6, 8に比較して劣るものの、耐久後のNOx浄化率の低下度合いが小さく耐久性に優れている。

【0034】また実施例13と実施例18及び比較例6と比較例8の比較より、Kを担持した場合には、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体ではBaに比べて酸化活性が低下するが、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合担体とすることにより酸化活性をBaと同等とすることができます。そして表3より、好ましいSi/AI比は4/96~20/80であり、4/96~15/85の範囲が特に好ましい。

(実施例19)

< $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ 複合粉末の調製>ゾル-ゲル合成用還流装置付きフラスコ中に2-プロパノールを3リットル入れ、80℃に保持する。そして攪拌しながらア

*行モード(10~15モード)で走行したときのCO, HC及びNOxの各浄化率を測定した。

【0032】次に同じ型式のエンジンの排気系に各触媒を装着シ、エンジンベンチにてA/F=18, 触媒入りガス温度650℃の条件で50時間運転する耐久試験を行い、その後上記と同じ条件でCO, HC及びNOxの各浄化率を測定した。それぞれの結果を表3に示す。なお、硫黄被毒を促進させるために、硫黄が70ppm含まれた燃料を用いた。

10 【0033】

【表3】

ルミニウムイソプロポキシド1225gを添加して溶解させ、80℃で2時間攪拌する。

【0035】次に、溶液を80℃で攪拌しながら、チタン酸テトラエチル568.4gを滴下し、全量添加後80℃でさらに2時間攪拌を続ける。その後、溶液を80℃で攪拌しながら、純水432gと2-プロパノール2リットルの混合溶液を滴下する。滴下速度は20cc/minであり、滴下後80℃で2時間攪拌を続ける。

【0036】1昼夜室温にて熟成させた後、ロータリエバボレータを用いて水分とアルコール分を除去し、自然乾燥後110℃で強制乾燥させ、600℃で3時間焼成する。これにより $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末が得られ、そのモル比Ti/AIは25/75であった。次に、この $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末に所定濃度の硝酸スカンジウム水溶

液を所定量含浸させ、乾燥後600℃で3時間焼成して $TiO_2-Al_2O_3-Sc_2O_3$ 複合粉末を調製した。 Sc_2O_3 は $TiO_2-Al_2O_3$ 120gに対して0.013mol含まれている。

＜コート層の形成＞上記複合粉末100重量部と、アルミナゾル（アルミナ含有率10重量%）70重量部、40重量%硝酸アルミニウム水溶液15重量部及び水30重量部を混合してスラリーとし、このスラリーに1.7Lのコージェライト質ハニカム基材を浸漬後、余分なスラリーを吹き払い、80℃で20分間乾燥後600℃で1時間焼成して $TiO_2-Al_2O_3-Sc_2O_3$ コート層を形成した。コート層はハニカム基材体積1L当たり120gである。

＜触媒貴金属の担持＞上記コート層をもつハニカム担体を所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液に浸漬し、余分な水分を吹き払った後250℃で乾燥してPtを担持させた。担持されたPt量は、 $TiO_2-Al_2O_3-Sc_2O_3$ 120g（担体基材1L）に対して2.0gである。

＜NO_x吸収材の担持＞Ptが担持されたハニカム担体を所定濃度の酢酸バリウム水溶液に浸漬し、110℃で乾燥後600℃で1時間焼成した。担持されたBa量は、 $SiO_2-Al_2O_3-Sc_2O_3$ 120g（担体基材1L）に対して0.3molである。

（実施例20）硝酸スカンジウムに代えて硝酸イットリウムを用いたこと以外は実施例19と同様にして、実施例20の触媒を得た。

（実施例21）硝酸スカンジウムに代えて硝酸ランタンを用いたこと以外は実施例19と同様にして、実施例21の触媒を得た。

（実施例22）硝酸スカンジウムに代えて硝酸ネオジムを用いたこと以外は実施例19と同様にして、実施例22の触媒を得た。

（実施例23）ゾルーゲル合成用還流装置付きフラスコ中に2-プロパノールを3リットルと硝酸ランタン41.2gを溶解し、80℃に保持する。そして攪拌しな

がらアルミニウムイソプロポキシド1225gを添加して溶解させ、80℃で2時間攪拌する。

【0037】次に、溶液を80℃で攪拌しながら、チタン酸テトラエチル586.4gを滴下し、全量添加後80℃でさらに2時間攪拌を続ける。その後、溶液を80℃で攪拌しながら、純水432gと2-プロパノール2リットルの混合溶液を滴下する。滴下速度は20cc/minであり、滴下後80℃で2時間攪拌を続ける。

【0038】1昼夜室温にて熟成させた後、ロータリエバボレータを用いて水分とアルコール分を除去し、自然乾燥後110℃で強制乾燥させ、600℃で3時間焼成する。これにより $La_2O_3-TiO_2-Al_2O_3$ 複合粉末が得られ、モル比Ti/AIは25/75であって、 La_2O_3 は $TiO_2-Al_2O_3$ 120gに対して0.06mol含まれている。

【0039】この複合粉末を用い、実施例19と同様にしてコート層を形成後Pt及びBaを同様に担持して実施例23の触媒を得た。

（比較例9）硝酸スカンジウム水溶液を含浸せず、 Sc_2O_3 を含まないこと以外は実施例19と同様にして比較例9の触媒を得た。

＜試験・評価＞上記のそれぞれの触媒をガソリンエンジン（1.6L）搭載車両の排気通路に配置し、理論空燃比（A/F=14.6）に制御しつつ触媒入りガス温度を所定速度で変化させた時の、HC浄化率が50%となる温度を測定した。

【0040】次に同じ型式のエンジンの排気系に各触媒を装着し、エンジンベンチにてA/F=14.6、触媒入りガス温度800℃の条件で100時間運転する耐久試験を行い、その後上記と同じ条件でHC浄化率が50%となる温度を測定した。それぞれの結果を表4に示す。

【0041】

【表4】

		担体組成	担持量 (g/L) (mol/L)		HC50%浄化 温度(°C)	
実 施 例	Pt	Ba	初期	耐久後		
	19	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ - Sc ₂ O ₃	2.0	0.3	274	336
	20	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	2.0	0.3	275	334
	21	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ - La ₂ O ₃	2.0	0.3	274	330
	22	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ - Nd ₂ O ₃	2.0	0.3	273	332
	23	La ₂ O ₃ - TiO ₂ - Al ₂ O ₃	2.0	0.3	270	326
比較例		TiO ₂ - Al ₂ O ₃	2.0	0.3	276	366
9						

表4よりわかるように、実施例は比較例に比べて耐久後の酸化活性の低下度合いが小さく、耐熱性の向上が認められる。特に、実施例23のように担体をゾルゲル法で合成する段階で高分散状態で複合化したものの方が、実施例21のように後から複合化したものより優れていることもわかる。

【0042】なお、実施例19～23及び比較例9の排気ガス浄化用触媒は、実施例2の排気ガス浄化用触媒と同等のNO_x浄化性能を有していたことを付記しておく。

(実施例24) 活性アルミナ粉末110重量部と、酸化セリウム粉末50重量部と、凝ベーマイト粉末10重量部と、チタニアを30重量%含むチタニアゾル40.7重量部と、水200重量部と、炭酸バリウム粉末60重量部を混合し、コーティング用スラリーを調製した。

【0043】次に直径30mm、長さ50mmのコーチェライト質ハニカム基材を上記スラリーに浸漬後、余分なスラリーを吹き払い、80°Cで20分間乾燥後600°Cで1時間焼成してCeとBaが担持されたTiO₂-Al₂O₃コート層を形成した。コート層はハニカム基材1L当たりにアルミナが120g、チタニアが12.2gとなるように形成され、そのモル比Ti/A1は6/94である。またCe及びBaはそれぞれハニカム基材1L当たり0.3モル担持されている。

【0044】上記コート層をもつハニカム担体を所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き払った後250°Cで乾燥してPtを担持させた。さらに所定濃度の硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き払った後250°Cで乾燥してRhを担持させた。それぞれの担持量は、TiO₂-Al₂O₃ 132.2g(担体基材1L)に対してPtが2.0g、Rhが0.1gである。

20 2.0g、Rhが0.1gである。

(実施例25) 活性アルミナ粉末110重量部と、酸化セリウム粉末50重量部と、凝ベーマイト粉末10重量部と、チタニア粉末12.2重量部と、水200重量部と、炭酸バリウム粉末60重量部を混合したコーティング用スラリーを用いたこと以外は実施例24と同様にして、実施例25の触媒を得た。組成は実施例24の触媒と同様である。

(実施例26) 活性アルミナ粉末110重量部と、凝ベーマイト粉末10重量部と、チタニアを30重量%含むチタニアゾル40.7重量部と、水200重量部を混合し、コーティング用スラリーを調製し、実施例24と同様にしてハニカム基材にコート層を形成した。コート層はハニカム基材1L当たりにアルミナが120g、チタニアが12.2gとなるように形成され、そのモル比Ti/A1は6/94である。またCe及びBaはそれぞれハニカム基材1L当たり0.3モル担持されている。

【0045】上記コート層をもつハニカム担体を所定濃度の硝酸セリウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き払った後250°Cで乾燥してCeを担持した。次に所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き払った後250°Cで乾燥してPtを担持させた。さらに所定濃度の硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き払った後250°Cで乾燥してRhを担持させた。それぞれの担持量は、TiO₂-Al₂O₃ 132.2g(担体基材1L)に対してPtが2.0g、Rhが0.1gである。

【0046】このPt及びRhを担持したハニカム担体を、さらに所定濃度の酢酸バリウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き払った後250°Cで乾燥してBaを担持した。Ce及びBaの担持量は実施例24

と同様である。

(実施例27～31) 実施例24の触媒を、さらに所定濃度のアルカリ金属化合物水溶液又はアルカリ土類金属化合物水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き払った後、250℃で乾燥し、500℃で1時間焼成して、表6に示すB_a以外のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を各0.1モル担持し、各実施例の触媒を得た。

(実施例32) 活性アルミナ粉末90重量部と、酸化セリウム粉末50重量部と、凝ベーマイト粉末10重量部と、チタニア粉末30重量部と、水200重量部と、炭酸バリウム粉末60重量部を混合したコーティング用スラリーを用いたこと以外は実施例24と同様にして、実施例31の触媒を得た。

【0047】コート層はハニカム基材1L当たりにアルミナが90g、チタニアが30gとなるように形成され、そのモル比T_i/A₁は7/33である。またC_e及びB_aはそれぞれハニカム基材1L当たり0.3モル担持され、P_tは2.0g、R_hは0.1g担持されている。

(実施例33) ジニトロジアンミン白金水溶液の代わりに硝酸パラジウム水溶液を用い、乾燥温度を80℃として、P_tの代わりにP_dをハニカム担体1L当たり10g担持したこと以外は実施例24と同様にして、実施例33の触媒を得た。

(比較例10) 活性アルミナ粉末110重量部と、酸化セリウム粉末50重量部と、凝ベーマイト粉末10重量部と、アルミナを30重量%含むアルミナゾル40.7重量部と、水200重量部と、炭酸バリウム粉末60重量部とからなるコーティング用スラリーを用い、コート層はハニカム基材1L当たりアルミナ120gから形成されるようにしたこと以外は実施例24と同様にして、比較例10の触媒を得た。詳細な組成は表6に示す。

(比較例11) 活性アルミナ粉末110重量部と、酸化*

*セリウム粉末50重量部と、凝ベーマイト粉末10重量部と、アルミナを30重量%含むアルミナゾル12.2重量部と、水200重量部と、炭酸バリウム粉末60重量部とからなるコーティング用スラリーを用い、コート層はハニカム基材1L当たりアルミナ120gから形成されるようにしたこと以外は実施例24と同様にして、比較例11の触媒を得た。詳細な組成は表6に示す。

(比較例12) 活性アルミナ粉末110重量部と、酸化セリウム粉末50重量部と、凝ベーマイト粉末10重量部と、チタニアを30重量%含むチタニアゾル40.7重量部と、水200重量部とからなる炭酸バリウムを含まないコーティング用スラリーを用いたこと以外は実施例24と同様にして、比較例12の触媒を得た。詳細な組成は表6に示す。

<試験・評価>得られたそれぞれの触媒について、モデルガスによる性能評価試験を行った。モデルガスとしては、表5に示す組成の3種類の耐久用モデルガスと2種類の評価用モデルガスを用いた。そして各触媒をA/F=1.8相当の耐久用モデルガスにて800℃で5時間処理し、次いで500℃にてA/F=2.2相当の耐久用モデルガスとA/F=14.5相当の耐久用モデルガスで交互にそれぞれ4分間と1分間処理し、それを10時間繰り返す試験を行った。ガス流量は1L/分である。各触媒は、この耐久試験により強制的にSO₂に晒されることとなる。

【0048】耐久試験後の各触媒には、350℃にてA/F=2.2相当の評価用モデルガスとA/F=14.5相当の評価用モデルガスが2分間隔で切り換えて5サイクル繰り返して流れ、A/F=2.2相当の評価用モデルガスを流した時のNO_x、CO、HCの平均浄化率を測定した。結果を表6に示す。

【0049】

【表5】

A/F	NO	CO	C ₃ H ₈	O ₂	H ₂	SO ₂	H ₂ O	N ₂	
耐 久 用	18	—	0.1	0.06	4	—	0.05	6	バ ラ ン ス
	22	—	0.1	0.12	6	—	0.05	6	
	14.5	—	0.6	0.04	0.3	0.2	0.05	6	
	22	0.05	0.1	0.12	6	—	2ppm	6	
評 価 用	14.5	0.12	0.6	0.04	0.3	0.2	2ppm	6	

(単位%)

【0050】

【表6】

	担体組成 (Ti/Al)	Ti 添加 形態	担持 (g/L)			担持 (モル/L)						耐久後淨化率 (%)			
			Pt	Pd	Rh	Ce	Ba	La	Zr	Li	K	Cs	NO _x	CO	HC
実 施 例	24 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/84)	ゾル	2	-	0.1	0.3	0.3	-	-	-	-	-	55	97	93
	25 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/84)	粉末	2	-	0.1	0.3	0.3	-	-	-	-	-	54	96	94
	26 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/84)	ゾル	2	-	0.1	0.3	0.3	-	-	-	-	-	55	96	93
	27 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/84)	ゾル	2	-	0.1	0.3	0.3	0.1	-	-	-	-	56	97	94
	28 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/84)	ゾル	2	-	0.1	0.3	0.3	-	0.1	-	-	-	54	96	94
	29 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/84)	ゾル	2	-	0.1	0.3	0.3	-	-	0.1	-	-	52	95	94
	30 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/84)	ゾル	2	-	0.1	0.3	0.3	-	-	-	0.1	-	53	95	91
	31 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/84)	ゾル	2	-	0.1	0.3	0.3	-	-	-	-	0.1	56	94	89
	32 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (7/32)	粉末	2	-	0.1	0.3	0.3	-	-	-	-	-	57	96	92
比 較 例	33 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/84)	ゾル	-	10	0.2	0.3	0.3	-	-	-	-	-	52	95	95
	10 Al ₂ O ₃	-	2	-	0.1	0.3	0.3	-	-	-	-	-	44	95	93
	11 Al ₂ O ₃	-	2	-	0.1	0.3	0.3	-	-	-	-	-	48	95	93
		12 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (6/84)	ゾル	2	-	0.1	0.3	-	-	-	-	-	35	96	95

【0051】実施例24～33の触媒では、担体がTiO₂-Al₂O₃複合担体となっているため、耐久後にも50%以上の高いNO_x淨化率を示している。なお、実施例24、実施例25、実施例32及び実施例33の触媒では、さらにCeとBaの少なくとも一方が複合化している可能性がある。一方、比較例10と比較例11の触媒では、担体はAl₂O₃のみであり、もしCeが複合化してAl₂O₃-CeO₂複合担体となっていたとしても本願発明の範囲には含まれないため、SO_xの吸収が生じて耐久後のNO_x淨化率が低下したものと推察される。

【0052】また比較例12の触媒では、担体がTiO₂-Al₂O₃複合担体となっていてもNO_x吸收材が担持されていないため、NO_x淨化率が著しく低下している。つま

り本発明にいう複合担体は、ゾルーゲル法によらず粉末とゾルとを混合して焼成しても、粉末どうしを混合して焼成しても形成することができるが明らかである。

【0053】

【発明の効果】すなわち第1発明の排気ガス淨化用触媒によれば、初期のNO_x淨化率を確保しつつ、SO_xの吸着が防止されるため硫黄被毒が防止され耐久後のNO_x淨化率の低下が防止される。また第2発明の排気ガス淨化用触媒によれば、上記第1発明の効果を奏すとともに、TiO₂-Al₂O₃複合担体を用いた場合であっても耐久後の酸化活性の低下が防止され、CO及びHCの淨化性能を高く維持することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

// B 0 1 J 23/42

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

(72)発明者 三好 直人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 石橋 一伸

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 笠原 光一

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタラーア工業株式会社内

(72)発明者 立石 修士

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタラーア工業株式会社内

(72)発明者 鈴木 大介
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キヤタ
ラー工業株式会社内